

# СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

---

## SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

---

УДК 666.968.1/.9

DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48

### КОМПОЗИЦИОННЫЙ МОДИФИКАТОР АСФАЛЬТОБЕТОНОВ, ПОЛУЧАЕМЫЙ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО СОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ШИННОЙ РЕЗИНЫ И СБС-ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

**И.В. Гордеева<sup>1,@</sup>, Ю.А. Наумова<sup>1</sup>, Т.В. Дударева<sup>2</sup>, И.А. Красоткина<sup>2</sup>,  
В.Г. Никольский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: [irinavolchenko90@yandex.ru](mailto:irinavolchenko90@yandex.ru)

Обязательным условием создания высококачественного асфальтобетонного покрытия является модификация битумного вяжущего. В качестве модификаторов обычно используют либо полимеры, как правило, СБС, либо измельченные вулканизаты. При использовании полимерного модификатора есть ряд недостатков: плохая совместимость полимеров с битумом, расслоение модифицированного вяжущего при перевозке и хранении, коалесценция частиц дисперсной фазы при температурах укладки покрытия. Применение в качестве модификатора измельченных вулканизатов ограничено из-за сложностей, связанных с получением частиц с микроразмерами и высокой удельной поверхностью. В настоящее время удалось разработать и получить методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения бинарный смесевой порошок «Полиэпор-РП» на основе резиновой крошки и бутадиен-стирольного термоэластопласта, в котором сочетаются преимущества обоих типов исходных составляющих и устраняются их недостатки. Кроме того, благодаря использованию современных роторных диспергаторов, полученный гибридный модификатор можно вводить в асфальтобетонную смесь путем его равномерного засыпания в смеситель на завершающей стадии смешения, минуя продолжительную и энергостратную стадию приготовления модифицированного битумного вяжущего. В работе проведен сопоставительный анализ реологических свойств четырех типов битумных вяжущих в соответствии с американской системой тестирования «SuperPave»: битума марки БНД 60/90; полимерно-битумного вяжущего; битумов, модифицированных активным резиновым порошком марки «Полиэпор-А» и активным бинарным порошком марки «Полиэпор-РП». Установлено, что введение модификаторов «Полиэпор-А» и «Полиэпор-РП» повышает стойкость асфальтобетонного покрытия к образованию колеи и увеличивает стойкость к усталостному растрескиванию, а введение в битум бутадиен-стирольного термоэластопласта положительно влияет только на стойкость к образованию колеи. Используя гибридный модификатор, можно получить резино-полимерное вяжущее, характеризующееся более высокой стабильностью, стойкое к расслаиванию и разделению фаз, что позволит повысить долговечность покрытий.

**Ключевые слова:** метод высокотемпературного сдвигового измельчения, композиционный модификатор, Полиэпор-РП, активный резиновый порошок, битум, полимерно-битумное вяжущее.

# COMPOSITE MODIFICATOR OF ASPHALT-CONCRETE OBTAINED BY THE METHOD OF HIGH-TEMPERATURE SHEAR-INDUCED GRINDING OF CRUMB RUBBER AND SBS THERMOELASTOPLAST

**I.V. Gordeeva<sup>1,@</sup>, Yu.A. Naumova<sup>1</sup>, T.V. Dudareva<sup>2</sup>, I.A. Krasotkina<sup>2</sup>, V.G. Nikol'skiy<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: irinavolchenko90@yandex.ru

*The mandatory requirement for creating high-quality asphalt concrete is the modification of the bituminous binder. Either polymers, typically SBS, or crushed vulcanizates are usually used as modifiers. Using the polymer modifier has a number of disadvantages: the poor compatibility of polymers with bitumen, the stratification of the modified binder during transportation and storage, the coalescence of the dispersed phase particles at the coating laying temperatures. The use of crushed vulcanizate as a modifier is limited due to the complexity of obtaining a particle with a micro-size and complex surface organization. By now a binary mixed powder "Polyepor-RP" based on rubber crumb and butadiene-styrene thermoplastic elastomer has been developed and obtained. It combines the advantages of both types of initial constituents and eliminates their shortcomings. The hybrid modifier is obtained by the method of high-temperature shear grinding. In addition, thanks to the use of modern rotary dispersants, the resulting hybrid modifier can be introduced into the asphalt mixture by uniformly loading it into the mixer at the closing stage of mixing, bypassing the long and energy-consuming stage of preparing the modified bituminous binder. The paper describes the comparative analysis of the rheological properties of four types of asphalt binders in accordance with the American testing system "SuperPave": unmodified bitumen of BND 60/90 grade; polymer-bitumen binder; bitumen modified with active rubber powder brand "Polyepor-A" and active binary powder brand "Polyepor-RP". It is established that the introduction of modifiers "Polyepor-A" and "Polyepor-RP" increases the resistance of asphalt pavement to the formation of ruts and increases the resistance to fatigue cracking. The introduction of the butadiene-styrene thermoplastic elastomer into bitumen has a positive effect only on the resistance to rutting. Using a hybrid modifier it is possible to obtain a rubber-polymer binder characterized by higher stability, resistant to delamination and phase separation, which will increase the durability of coatings.*

**Keywords:** high-temperature shear grinding method, composite modifier, Polyepor-RP, active rubber powder, bitumen, polymer-bitumen binder.

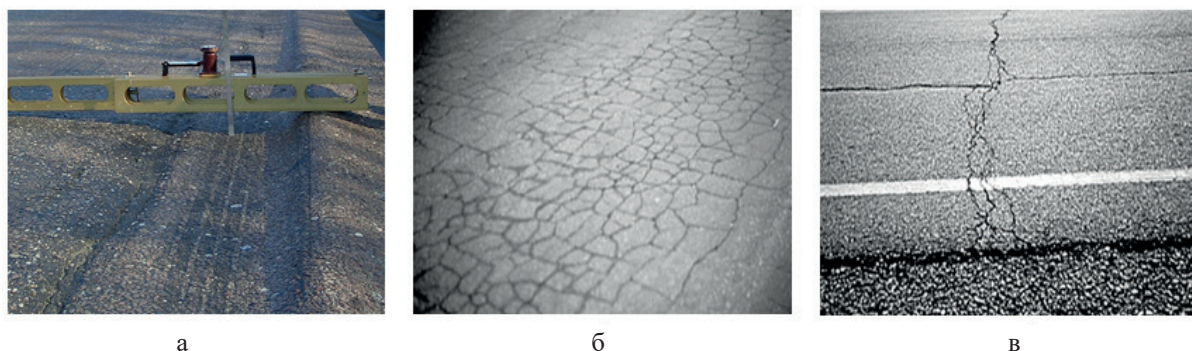
## Введение

При создании асфальтобетонных дорожных покрытий обычно уделяют большое внимание выбору битумного вяжущего. Именно от вяжущего в первую очередь зависит прочность покрытия и его стойкость к образованию разного рода дефектов: колеи, множественного усталостного растрескивания и низкотемпературных трещин (рис. 1). Тем более, что в последние годы нагрузка на дороги очень сильно возросла из-за резкого увеличения количества тяжелогруженных фур и повсеместного образования так называемых пробок.

Исходные нефтяные битумы, используемые в дорожном строительстве России, имеют слишком узкий температурный интервал пластичности, недостаточную адгезию к минеральным компонентам, низкую

деформируемость и т. д. В связи с этим в настоящее время вместо обычных битумных вяжущих на всех дорогах федерального значения рекомендуют применять модифицированные вяжущие, в состав которых вводят специальные компоненты – термоэластопласты, измельченные резины, серу, воск и др. [1–4].

Вводимые в битумные вяжущие модификаторы должны обладать хорошей сыпучестью (это обеспечивает более равномерное введение модификаторов в битум) и достаточно высокой термостойкостью. Кроме того, модификаторы должны обеспечивать увеличение адгезии битумного вяжущего к минеральным компонентам, повышение температурного интервала пластичности и увеличение деформируемости вяжущего в 2–5 раз. Необходимым условием успешной модификации также является однородное распределение вводимых компонентов в объеме битума [5].



**Рис. 1.** Виды основных дефектов асфальтобетонного покрытия:

а) образование колеи; б) усталостное растрескивание; в) низкотемпературное растрескивание.

Среди модификаторов битума особо важную роль играют эластичные материалы. При введении таких модификаторов в битум в количестве 3–15% вес. значительно улучшаются практически все основные свойства битумного вяжущего: деформируемость битума в температурном интервале пластичности; повышается температура текучести; на 5–20 °С понижается температура хрупкости; существенно увеличивается стойкость битума к растрескиванию при низких температурах [6]. Последнее обстоятельство имеет особое значение, поскольку именно растрескивание дорожных асфальтовых покрытий, в которых битум выполняет роль вяжущего, в первую очередь определяют срок их эксплуатации [7, 8].

При производстве одного километра автотрассы требуется от 5 до 20 тонн модификаторов битума [1, 5]. Приблизительно столько же требуется при ремонте растрескавшегося дорожного покрытия. Учитывая существующие и планируемые объемы дорожного строительства, нетрудно прийти к выводу, что в России и других странах наиболее перспективным модификатором нефтяного битума являются измельченные вулканизаты, получаемые переработкой отработанных автопокрышек, поскольку их запасы увеличиваются в мире ежегодно на 7–10 млн. тонн, из них в России – на 1 млн. тонн<sup>1</sup>. К тому же проблема переработки или рециклинга резиновых изделий, в том числе, изношенных автопокрышек, является актуальной для всего мира. Поэтому отходы резиновой промышленности являются ценнейшим сырьем для модификации дорожного битума, так как позволяют заменить первичные полимерные материалы вторичным сырьем [9].

Резино-битумные вяжущие готовят в основном «мокрым способом», т. е. длительной варкой битума и резиновой крошки (1–3 ч), как правило, при температуре выше 180 °С. При таком способе приготовления модифицированного битумного вяжущего

способ получения самой резиновой крошки практически не имеет значения, хотя в США не рекомендуется использовать резиновую крошку, полученную криогенным методом, без дополнительной обработки. Резиновая крошка, добавленная в горячий битум «мокрым способом», набухает вследствие абсорбции легких битумных фракций и пластифицирующих добавок. Основные типы вяжущего, выпускаемые сегодня по «мокрой» технологии – это резино-битумное вяжущее Asphalt Rubber и так называемые терминальные смеси (Terminal Blends) [4].

При введении резиновой крошки (РК) «сухим способом», т. е. при ее введении в смесители на завершающей стадии изготовления асфальтобетонной смеси, морфологические характеристики РК имеют определяющее значение, поскольку время контакта крошки с битумом составляет всего несколько минут. Поэтому получение резино-модифицированных битумных вяжущих данным способом ограничено из-за сложностей, связанных с получением частиц с микро-размерами и высокой удельной поверхностью [5, 10].

Группа ученых ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, исследуя пластическое течение полимеров и резин в условиях интенсивного сжатия и сдвига, установили, что этот процесс сопровождается множественным растрескиванием материалов, их разрушением и превращением в высокодисперсные порошки. Удалось обнаружить, что сдвиговое измельчение полимерных термопластов и резин может осуществляться даже при достаточно высоких температурах, когда прочность материалов снижается почти в 100–1000 раз по сравнению с прочностью при нормальной температуре. В конечном итоге эти исследования привели к созданию метода высокотемпературного сдвигового измельчения (метод ВСИ) [1].

В настоящее время именно высокотемпературное сдвиговое измельчение полимерных материалов решает проблему эффективной переработки таких экологически опасных техногенных отходов, как изношенные автомобильные шины. Только используя метод высоко-

<sup>1</sup>«Сибур» проанализировал проблему утилизации шин в России [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://colesa.ru/news/10449>



температурного сдвигового измельчения, возможно получить активный резиновый порошок с очень высокой удельной поверхностью ( $0.3\text{--}1\text{ м}^2/\text{г}$ ) и микроблочной структурой [1, 5, 10, 11].

Идея создания уникального композиционного битумного вяжущего, сочетающего в себе преимущества нескольких типов модификаторов, не нова. На протяжении многих лет как отечественные, так и зарубежные фирмы предпринимают попытки получить универсальное дорожное вяжущее за счет введения в битум сразу нескольких типов модификаторов. Гибридное вяжущее уже изготавливали ранее в США путем проведения многочасовой варки при температурах выше  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такие гибридные вяжущие, полученные «мокрым способом», применяются в некоторых штатах Америки и сейчас [12–14]. В России также разрабатывали композиционные вяжущие, это подробно описано в работах [15, 16], однако такие гибридные битумные вяжущие не получили широкого распространения.

Институт химической физики РАН совместно с заводом АО «Энерготекс» (г. Курчатова, Курская обл.) разработали и получили бинарный смесевой порошок на основе измельченных вулканизатов и СБС, который предлагается для введения в асфальтобетонную смесь путем равномерного засыпания бинарного модификатора в смеситель на завершающей стадии смешения.

Полученные методом ВСИ смесевые или композиционные порошки представлены частицами, которые характеризуются нано- и/или микромозаичной структурой, т. е. состоят из множества мелких кластеров измельченной шинной резины, между которыми равномерно располагаются нано- и/или микрочастицы СБС-термоэластопласта. Данный композиционный материал получают методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения резиновой крошки и термоэластопласта в роторном диспергаторе.

Целью данной работы является разработка гибридного резино-полимерного модификатора для дорожных битумов, применение которого будет обеспечивать высокую стабильность их технологических характеристик (прежде всего, стойкость к разделению фаз и структурным перестройкам) и улучшение комплекса эксплуатационных показателей по сравнению с применяемыми в настоящее время полимерными и резинобитумными вяжущими. В работе проведен сопоставительный анализ реологических свойств четырех типов битумных вяжущих.

### Экспериментальная часть

В работе исследовали четыре типа битумных вяжущих: исходный дорожный битум БНД 60/90

(изготовитель ОАО «Московский НПЗ»); битумное вяжущее, содержащее бутадиен-стирольный термоэластопласт марки Kraton D1192; битумные вяжущие, содержащие активный резиновый порошок «Полиэпор-А» и гибридный модификатор «Полиэпор-РП», получаемые методом ВСИ.

Для данной работы был взят активный резиновый порошок марки «Полиэпор-А» (СТО 11101543-006-2015) и опытная серия гибридного модификатора «Полиэпор-РП» (АО «Энерготекс», г. Курчатова), полученная на роторном диспергаторе с усовершенствованной конструкцией [17]. В качестве исходного сырья для получения измельченного вулканизата и гибридного модификатора с высокоразвитой поверхностью использовалась резиновая крошка с размером частиц до  $0.63\text{ мм}$ , полученная из изношенных шин на заводе ООО «Орис Пром» (Московская область, г. Дзержинск).

Рецептуры всех образцов, исследуемых в работе, представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Рецептуры битумных вяжущих, исследуемых в работе

Шифр образца	Тип модификатора	Соотношение битум БНД 60/90 / модификатор, % масс.
1	-	100/0
2	Kraton D1192	96/4
3	«Полиэпор-А»	90/10
4	«Полиэпор-РП»	90/10

Вяжущие готовили в лабораторных условиях с помощью верхнеприводной мешалки ИКА НВ10 DIGITAL. Процедура смешения битумных вяжущих, содержащих модификаторы, полученные методом ВСИ, следующая: в разогретый до температуры  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  битум марки БНД 60/90 вводили активный резиновый порошок или бинарную смесь и перемешивали в течение 10 мин при скорости вращения лопастной мешалки 600 об./мин. После смешения образец медленно охлаждался со скоростью  $4\text{--}5\text{ град./мин}$  до комнатной температуры.

Полимерно-битумное вяжущее готовили на том же лабораторном оборудовании, что и предыдущие образцы, но условия были другими: битум разогревали до  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  и вводили бутадиен-стирольный термоэластопласт, скорость вращения лопастной мешалки составляла 1200 об./мин, смешение проводилось в течение 60 мин. После смешения образец медленно охлаждали со скоростью  $4\text{--}5\text{ град./мин}$  до комнатной температуры.

Для определения распределения размеров частиц использовали метод лазерной дифракции частиц в жидком потоке. Данные измерения осуществляли с помощью прибора ANALYSETTE 22

NanoTec plus. Измерение удельной поверхности исследуемых образцов проводилось по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), основанному на модели полимолекулярной адсорбции нейтрального газа на поверхности твердого тела. Измерения проводились на быстродействующем анализаторе сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome.

Верхний температурный предел эксплуатации битумных вяжущих (PG-класс) определяли на основании американского стандарта ASTM D7643-10. Под «верхним температурным пределом эксплуатации» в данном случае понимается температура покрытия на глубине 2 см, при которой битумное вяжущее не образует колеи пластичности.

Для оценки соотношения обратимой и необратимой составляющих деформации, которую претерпевает вяжущее под воздействием нагрузки, был проведен тест на ползучесть и восстановление в условиях воздействия многократной нагрузки, или MSCR-тест (американский стандарт ASTM D7405–10a). На основе проведенного теста рассчитывается средняя величина необратимой деформации  $J_{nr}$ , которая характеризует упругость дорожного покрытия и его способность сопротивляться образованию колеи.

Стойкость битумных вяжущих к усталостному растрескиванию оценивали в соответствии с американским стандартом AASHTO TP 101-14. Этот ускоренный метод, называемый линейной разверткой по амплитуде (LAS), состоит из серии циклических нагрузок при систематически линейно возрастающих амплитудах деформации с постоянной частотой 10 Гц. Все образцы были подвергнуты испытаниям с использованием реометра динамического сдвига Smart Pave серии Physica MCR компании Anton Paar (Австрия). В качестве измерительной системы была выбрана система пластина-пластина. Диаметр окружности рабочих поверхностей пластин 25 или 8 мм. Устанавливаемый рабочий зазор между пласти-

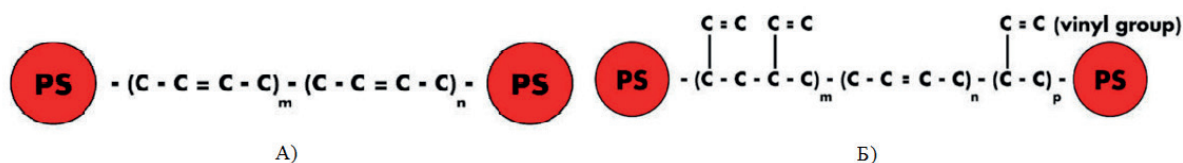
нами 2 мм. Величина зазора была выбрана исходя из условия, указанного в инструкции к прибору – значение величины зазора между пластинами должна быть, по меньшей мере, в 4 раза больше максимального размера частиц. Прибор оснащен системой термостатирования, которая позволяет поддерживать температуру образца с точностью до 0.1 °С. При проведении испытаний использовалась американская система тестирования реологических свойств битумных вяжущих «Superpave» [6, 12].

Проводилось исследование образцов исходных вяжущих и вяжущих, подвергнутых процедуре старения согласно RTFO-тесту (в специальной вращающейся тонкопленочной камере RTFO (*rolling thin film over*) вяжущие подвергаются тепловому воздействию, условия испытаний имитируют первый год эксплуатации асфальтобетонного покрытия, стандарт ASTM D2872-04).

## Результаты и их обсуждение

В работе использовался битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90, который применяют для строительства дорог в Москве и Московской области (ГОСТ 22245-90).

Для получения полимерно-битумного вяжущего был выбран ТЭП марки Kraton D1192 (фирма «Kraton Performance Polymers, Inc» США), так как данный полимер является типичным представителем IPD (*improved processing and durability*) класса СБС-блок-сополимеров. Структурное различие между IPD и стандартными марками СБС (Kraton) и отечественным дивинил-стирольным термоэластопластом (ДСТ) заключается в наличии боковых винильных групп в эластомерном блоке в полимерах класса IPD (рис. 2). Двойные  $C=C$ -связи в скелете молекулы обуславливают гибкость полимера, характерную для полибутадиена (температура стеклования ( $T_g$ ) полибутадиена равна -95°С).



**Рис. 2.** Структура молекулы СБС: А) стандартная марка линейного СБС-полимера; Б) улучшенная марка линейного СБС-полимера с высоким содержанием винильных фрагментов в эластомерном блоке.

Отечественным аналогом зарубежного бутадиен-стирольного ТЭП марки Kraton D1192 является ДСТ 30-01 (ОАО «Воронежсинтезкаучук»). В табл. 2 представлены их сравнительные характеристики.

ДСТ уступает Kraton D 1192 по прочностным характеристикам, имеют большую вязкость и твердость. Кроме того, совместимость СБС полимера

Kraton D1192 с битумом гораздо выше, чем у стандартных марок полимеров СБС. Этот эффект уже был отмечен рядом производителей, продемонстрировавших возможность успешно модифицировать более широкий спектр разнообразных битумов. Поскольку совместимость простых физических смесей битума и полимера(ов) всегда подчиняется законам

**Таблица 2.** Технические показатели Kraton D1192 и ДСТ 30-01

Свойства	Значение	
	Kraton D 1192	ДСТ 30-01
Содержание стирола, %	30-32	27-31
Твердость по Шору А, усл. ед.	66	74
Вязкость раствора в толуоле (25% масс.), Па·с	4.0	7-26
Прочность при растяжении, МПа	33.0	25

термодинамики, марка Kraton D1192 тоже имеет некоторые ограничения, однако эти ограничения менее жесткие, чем для стандартных марок и позволяют модифицировать менее совместимые типы битумов<sup>2</sup>.

Для данной работы были использованы также активный резиновый порошок марки «Полиэпор-А» и опытная серия гибридного модификатора «Полиэпор-РП» (АО «Энерготекс», г. Курчатов).

Для улучшения прочностных и эластических свойств, а также для повышения стойкости к образованию колеи при получении полимерно-битумного вяжущего рекомендуют вводить в битум от 3 до 5% масс. ТЭП [18]. Кроме того, введение большого количества полимерного модификатора приводит к повышению вязкости системы, что в свою очередь затрудняет перекачку полимерно-битумного вяжущего насосами на асфальтобетонном заводе. Поэтому было выбрано среднее значение из диапазона концентраций ТЭП (4% масс.). Количество вводимого в битум резинового модификатора (10% масс.) было обусловлено результатами, полученными ранее в работах по исследованию резино-модифицированных битумных вяжущих, проводимых главным образом в ИХФ РАН [5, 10, 11].

Было проведено исследование морфологических свойств измельченного вулканизата и гибридного порошка, полученных методом ВСИ (табл. 3).

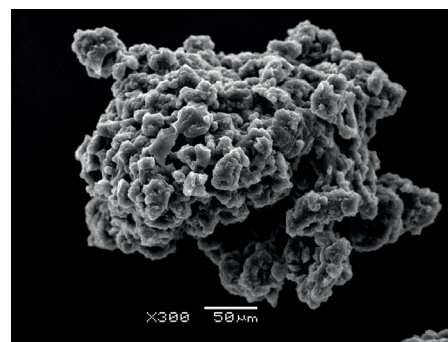
**Таблица 3.** Морфологические свойства модификаторов, получаемых методом ВСИ

Характеристика	«Полиэпор-А»	«Полиэпор-РП»
Размер частиц (максимум на кривой распределения), мкм	220	180
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0.502	0.363

Непродолжительное перемешивание битума с измельченным вулканизатом (ВСИ) или бинарной смесью сопровождалось распадом частиц на микро- и нано-фрагменты, что было подтверждено данными электронной и атомно-силовой микроскопии [5, 11].

На рис. 3 приведена микрофотография частицы измельченного вулканизата (метод ВСИ), полученная

с помощью электронно-сканирующей микроскопии. Каждая частица активного резинового порошка представляет собой агломерат, состоящий из слабо связанных друг с другом микроблоков размером до 5 мкм, и по виду напоминает «цветную капусту», т. е. по существу представляет собой совокупность большого числа частиц размером от 10 до 5000 нм. Как следствие удельная поверхность частиц активного резинового порошка (ВСИ) выше, чем у резиновых частиц, полученных другими способами измельчения.

**Рис. 3.** Микрофотография, полученная с помощью ЭСМ, характерной частицы активного резинового порошка.

Как показывает анализ микрофотографии, приведенной на рис. 3, благодаря высокой удельной поверхности частиц, наличия большого количества пустот, при введении активного резинового порошка в битум происходит практически мгновенный распад частиц, что, в свою очередь, как раз и позволяет осуществить введение модификатора «сухим» способом. Распад частиц на очень мелкие фрагменты, размер которых составляет 100–500 нм, за короткое время смешения также подтверждается микрофотографиями, полученными после отмывки битума; время смешения измельченного вулканизата (метод ВСИ) с битумом при 140 °С составляло 1 мин (рис. 4) [5, 11].

**Рис. 4.** Микрофотография, полученная с помощью ЭСМ, частицы активного порошка, отмывтой от битума, после приготовления резино-модифицированного битумного вяжущего.

<sup>2</sup>High quality emulsions made easy using Kraton Polymers: Kraton D1192 and Kraton D0243 // Kraton Polymers LLC. 2010. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.kraton.jp/products/hima/documents/EmulsionsFlyer%20092010r2%20\(2\).pdf](http://www.kraton.jp/products/hima/documents/EmulsionsFlyer%20092010r2%20(2).pdf) – свободный.



Благодаря особенностям структуры, описанным выше, и удалось ввести гибридный модификатор «Полиэпор-РП», полученный в роторном диспергаторе, одновременно с битумом при изготовлении асфальтобетона, минуя продолжительную и энергозатратную стадию приготовления полимерно-битумного вяжущего [5, 11].

В работе исследовались такие важные реологические параметры, как верхний температурный предел эксплуатации битумного вяжущего, значение средней величины необратимой деформации при ползучести  $J_{nr}$ , стойкость к усталостному растрескиванию  $N_f$ .

В табл. 4 представлены результаты испытаний для исследуемых образцов по определению верхнего температурного предела эксплуатации битумных вяжущих.

**Таблица 4.** Верхний температурный предел эксплуатации битумных вяжущих

Шифр образца	Верхний температурный предел эксплуатации, °C
1	70
2	82
3	82
4	88

Как показано в табл. 4, наилучшее значение верхнего температурного предела эксплуатации характерно для композиционного битумного вяжущего, содержащего бинарный модификатор «Полиэпор-РП». Данные результаты подтверждают, что гибридное вяжущее можно использовать в регионах с очень жарким климатом.

Тест на ползучесть и восстановление в условиях воздействия многократной нагрузки (MSCR-тест) битумных вяжущих проводили при температуре 70 °C, что соответствует PG-классу исходного битума. В зависимости от полученного значения необратимой деформации  $J_{nr}$  при приложенной нагрузке 3.2 кПа, которое рассчитывается по формуле, представленной ниже, вяжущее может быть использовано в определенных условиях эксплуатации дороги [12]:

$$J_{nr3.2} = \frac{\varepsilon_{10}}{3.2 \times 100\%},$$

где  $\varepsilon_{10}$  – средняя за 10 циклов невосстановленная деформация ползучести, %. Чем меньше значение  $J_{nr}$ , тем меньше скорость образования колеи, а дорожное покрытие более упругое.

В соответствии с новой «SuperPave+»-спецификацией по условиям эксплуатации дороги делятся на 4 класса (табл. 5).

Учитывая предложенную американскую спецификацию, все исследуемые битумные вяжущие были классифицированы по условиям их применимости.

**Таблица 5.** Классификация битумных вяжущих по системе тестирования «SuperPave+»

Условия эксплуатации дорожного покрытия	Требования AASHTOM320: $J_{nr3200}$ , кПа <sup>-1</sup>
<b>S</b> – стандартные условия движения (сельские дороги)	2–4
<b>H</b> – тяжелые условия движения (дороги небольших городов)	1–2
<b>V</b> – очень тяжелые условия движения (дороги крупных городов)	0.5–1
<b>E</b> – экстремальные условия движения (мегаполисы, федеральные трассы)	≤ 0.5

В соответствии с классификацией дорог по условиям эксплуатации (табл. 5), из данных, представленных в табл. 6, видно, что только битумное вяжущее, содержащее «Полиэпор-РП», может быть использовано при экстремальных условиях движения автомобилей для улучшения стойкости к образованию колеи даже при температуре 70 °C внутри покрытия ( $J_{nr}$  меньше 0.5 кПа<sup>-1</sup>). Смесь битума с 10% масс. резинового порошка «Полиэпор-А» уступает битуму, содержащему гибридный модификатор «Полиэпор-РП», хотя и обеспечивает высокую стойкость к образованию колеи при такой высокой температуре испытания по сравнению с исходным битумом ( $J_{nr}$  от 0.5 до 1 кПа<sup>-1</sup>).

**Таблица 6.** Расчетное значение средней величины необратимой деформации  $J_{nr}$

Шифр образца	$J_{nr}$ , кПа <sup>-1</sup> при T= 70 °C
1	3.14
2	1.79
3	0.64
4	0.3

Таким образом, гибридное битумное вяжущее благодаря совместному модифицирующему действию измельченного вулканизата и ТЭП показывает наилучший уровень показателя  $J_{nr}$  за счет сочетания достаточной жесткости и высокой упругости битумной составляющей асфальтобетона, что позволяет дорожному покрытию восстанавливаться после цикла нагрузки, т. е. иметь высокую колеестойкость.

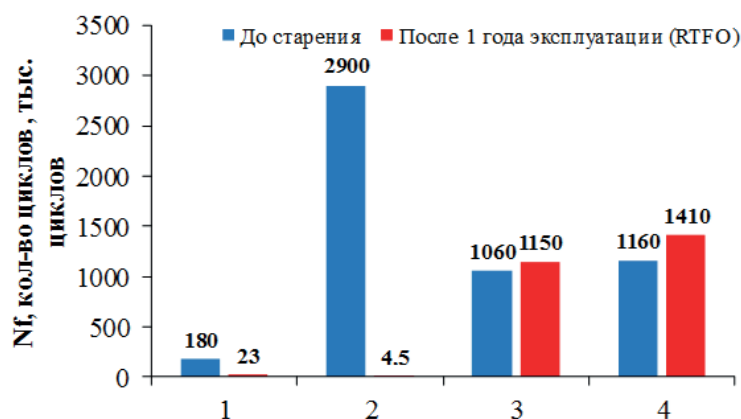
Стойкость битумных вяжущих к усталостному растрескиванию оценивается по количеству циклов нагружения, которое они способны выдержать до разрушения. Число циклов до разрушения может быть рассчитано на любом уровне деформации по уравнению:

$$N_f = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi \frac{I_D}{|G^*|} C_1 C_2)^\alpha} |G^*|^{-\alpha} (\gamma_{\max})^{-2\alpha},$$

где  $k = 1 + (1 - C_2) \cdot \alpha$ ;  $\alpha$  – константа, связанная со скоростью, с которой происходит повреждение;  $f$  – частота нагружения (Гц);  $C_1$  и  $C_2$  – модельные коэффициенты;  $I_D$  – начальное значение  $G^*$ ;  $\gamma$  – сдвиговая деформация;  $D_f$  – интенсивность повреждения.

Интересно было посмотреть, как меняется этот показатель в зависимости от срока эксплуатации вяжущего. Поэтому проводилось исследование образцов исходных вяжущих и вяжущих, подвергнутых процедуре старения согласно RTFO-тесту. На рис. 5 показано, что до старения битум, содержащий 4% масс. СБС марки Kraton D1192, выдерживает практически 3 млн. циклов, однако после проведения RTFO-теста данное полимерно-битумное вяжущее выдерживает только 4.5 тыс. циклов (т.е. данный показатель снижается в ~600 раз). Такое ухудшение результата может быть объяснено плохой совместимостью полимеров с битумом, расслоением при перевозке и

хранении, коалесценцией частиц дисперсной фазы, а также деструкцией полимера. В ряде случаев коалесценция начинается в полимерно-битумном вяжущем при высокой температуре, сразу после смещения битума и СБС, и сопровождается заметным увеличением размера частиц дисперсной фазы. С понижением температуры скорость процесса возрастает. А в интервале температур 120–150 °С, при которых осуществляется укладка покрытия, все завершается своеобразным «коалесцентным коллапсом». В этом случае преимущества модификации исчезают: стойкость к колееобразованию возрастает за счет увеличения жесткости материала, а вот стойкость к растрескиванию значительно уменьшается, следовательно, срок службы дорожного покрытия существенно сокращается. Работы, подтверждающие данную теорию, проводились в ИХФ РАН [1, 11], Дании [19], Австралии [20].



**Рис. 5.** Стойкость битумных вяжущих к усталостному растрескиванию при 10 °С до старения (левые столбики) и после одного года эксплуатации (правые столбики); шифр образцов см. табл. 1.

Усталостная стойкость исходного битума снижается после старения в 8 раз. А вот битумные вяжущие, содержащие модификаторы, полученные методом ВСИ, после старения не только сохраняют, но даже увеличивают усталостную прочность примерно в 1.5 раза. Полученный методом ВСИ бинарный порошок «Полиэпор-РП» характеризуется нано- и/или микромозаичной структурой порошковых частиц, т.е. состоит из множества мелких кластеров измельченной резины, между которыми равномерно располагаются нано- и/или микрочастицы СБС-термоэластопласта. Именно в гибридном модификаторе полимерная составляющая (СБС) работает наиболее эффективно, поскольку резиновая крошка предотвращает разделение фаз и «коалесцентный коллапс», т.е. выступает в качестве стабилизирующей добавки.

Таким образом, бинарный модификатор сочетает преимущества СБС и измельченных вулканизатов и обеспечивает: улучшенные свойства битумных вяжущих при повышенных температурах, стойкость

к образованию колеи, снижение остаточной деформации, повышение сдвигоустойчивости за счет совместного действия термоэластопласта и резиновой крошки и хорошие низкотемпературные свойства, стойкость к усталостному растрескиванию и стойкость к низкотемпературному растрескиванию, обусловленные наличием в системе именно продуктов вторичной переработки резин, полученных методом ВСИ.

## Выводы

В ходе проведения испытаний битумных вяжущих было установлено:

1. После переработки смеси резиновой крошки (размер частиц ~0.8 мм) и СБС-термоэластопласта (размер частиц ~1–2 мм) на роторном диспергаторе, получили однородный черный порошок, средний размер частиц которого составляет порядка 180 мкм (данные получены с использованием лазерного анализатора частиц «Analysette Fritsch»).



2. Стойкость к образованию колеи у асфальтобетонов, модифицированных активным резиновым порошком и бинарным модификатором, полученными методом ВСИ, улучшается в 1.8 раз по сравнению с немодифицированным асфальтобетоном. Битум, содержащий гибридный модификатор «Полиэпор-РП» может быть использован для дорожного строительства в регионах, где наблюдаются высокие летние температуры, перепады температур, интенсивный трафик движения в сочетании с многокилометровыми пробками (включая Москву, Санкт-Петербург и другие трассы федерального назначения).

3. Стойкость к усталостному растрескиванию асфальтобетонов, модифицированных «Полиэпор-РП», который получен методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения резиновой крошки и термоэластопласта, в 5-6 раз выше, чем у немодифицированного асфальтобетона.

4. Срок эксплуатации дорожного покрытия, содержащего композиционный модификатор «Полиэпор-РП», увеличивается до 6-10 лет.

В заключение хотелось бы еще раз подчеркнуть, что специалистами АО «Энерготекс» (г. Курчатова, Курская область) произведен в промышленных условиях композиционный модификатор «Полиэпор-РП» на основе активного резинового порошка и термоэластопласта, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения, который разработали в ИХФ РАН [5, 10].

*Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 0082-2014-0008 «Физико-химия наноструктур, наноматериалов и субмолекулярных соединений. Получение новых наноматериалов», АААА-А17-117040310008-5.*

### Список литературы:

1. Никольский В.Г. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов // Вторичные ресурсы. 2002. № 1. С. 48–51.
2. Willis J.R., Plemons C., Turner P., Rodezno C., Mitchell T. Effect of ground tire rubber particle size and grinding method on asphalt binder properties. National Center for Asphalt Technology at Auburn University. Auburn, Alabama, October 2012. 47 p. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ncat.us/files/reports/2012/rep12-09.pdf> – свободный.
3. 7th RILEM International Conference on Cracking in Pavements: Mechanisms, Modeling, Testing, Detection and Prevention Case Histories / A. Scarpas, N. Kringos, I. Al-Qadi, A. Loizos (Eds.). Springer, 2012. 1378 p.
4. Gawel I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J. Rubber modified bitumen // In: Polymer Modified Bitumen. Properties and Characterization. UK, Cambridge: Woodhead Publ., 2011. P. 72–97.
5. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева У.Г., Бекешев В.Г., Рочев В.Я., Каплан А.М., Чекунаев Н.И., Внукова Л.В., Стырикович Н.М., Гордеева И.В. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 87–93.
6. Фролов И.А., Зверева У.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А. Использование многотоннажных техногенных отходов для создания битумных композитов с улучшенными показателями долговечности // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 2. С. 64–71.
7. Li B., Wang J., Cao G., Wang C., Yang X. Influence mechanism of crumb rubber characteristics on high-temperature performance for rubber modified

### References:

1. Nikol'skiy V.G. Modern technologies of processing worn tires and other rubber-technical waste. *Vtorichnyye resursy* (Secondary Resources). 2002; (1): 48-51. (in Russ.)
2. Willis J.R., Plemons C., Turner P., Rodezno C., Mitchell T. Effect of ground tire rubber particle size and grinding method on asphalt binder properties. National Center for Asphalt Technology at Auburn University. Auburn, Alabama, October 2012. 47 p. [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ncat.us/files/reports/2012/rep12-09.pdf> - free.
3. 7th RILEM International Conference on Cracking in Pavements: Mechanisms, Modeling, Testing, Detection and Prevention Case Histories. A. Scarpas, N. Kringos, I. Al-Qadi, A. Loizos (Eds.). Springer, 2012. 1378 p.
4. Gawel I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J. Rubber modified bitumen. In: *Polymer Modified Bitumen. Properties and Characterization*. UK, Cambridge: Woodhead Publ., 2011. P. 72-97.
5. Nikol'skiy V.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Zvereva U.G., Bekeshev V.G., Rochev V.Y., Kaplan A.M., Chekunaev N.I., Vnukova L.V., Styrikovich N.M., Gordeeva I.V. Development and properties of new nanomodifiers for road pavement. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2014; 8(4): 577-583.
6. Frolov I.A., Zvereva U.G., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skiy V.G., Lyusova L.R., Naumova Yu.A. The using of large-tonnage industrial waste to create bitumen composites with improved fatigue life. *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(2): 64-71. (in Russ.)
7. Li B., Wang J., Cao G., Wang C., Yang X. Influence mechanism of crumb rubber characteristics on high-temperature performance for rubber modified

asphalt binder // *J. Basic Science and Engineering*. 2017. V. 25. № 2. P. 347–355.

8. Gaskin J. On bitumen microstructure and the effects of crack healing: Thesis ... Ph.D. University of Nottingham, July 2013. 265 p. – [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.nottingham.ac.uk/research/groups/ntec/documents/theses/joshua-gaskin.pdf> – свободный.

9. Каблов В.Ф., Перфильев А.В., Шабанова В.П. Перспективные способы активации резиновой крошки // *Каучук и резина*. 2016. № 3. С. 44–47.

10. Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А., Зверева У.Г. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения // *Вестник МИТХТ*. 2014. Т. 9. № 3. С. 64–70.

11. Зверева У.Г. Резинобитумные композиты на основе дорожного битума и активного резинового порошка (АПДР): получение, структура, реологические свойства, применение: дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2016. 149 с.

12. «Superpave: Performance by Design» Final report of the TRB superpave committee. 2005 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/sp/superpave.pdf> – свободный

13. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and implementation of PG 76-22 asphalt rubber binder in Florida // Florida Department of Transportation (FDOT Office) – Research Report Number FL/DOT/SMO/14-569. December 2014. 22 p.

14. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification Eurovia // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. № 145. P. 42–82.

15. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Романов Г.В. Физико-химические особенности модификации товарных битумов смесевыми олефиновыми термопластами // *Нефтехимическое дело*, 2008. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf) – свободный.

16. Илиополов С.К. Резиносодержащий полимерный модификатор битума: Пат. 2266934 Рос. Федерация. № 2004124006/04; заявл. 05.08.04; опубл. 27.12.05.

17. Никольский В.Г. Способ получения высокодисперсного полимерного материала и устройство для его осуществления: Пат. 2612637 Рос. Федерация. Заявл. 02.02.17; опубл. 09.03.17. Бюл. № 7.

18. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: Учебное пособие. Омск: СибАДИ, 2009. 228 с.

19. Soenen H. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix // In: *Advanced*

asphalt binder. *J. Basic Science and Engineering*. 2017; 25(2): 347-355.

8. Gaskin J. On bitumen microstructure and the effects of crack healing: Thesis ... Ph.D. University of Nottingham, July 2013. 265 p. – [Electronic resource] Access mode: <https://www.nottingham.ac.uk/research/groups/ntec/documents/theses/joshua-gaskin.pdf>

9. Kablov V.F., Perfiliev A.V., Shabanova V.P. Promising methods of activation of rubber crumb. *Kauchuk i rezina* (Russian Rubber). 2016; (3): 44-47. (in Russ.)

10. Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Nikolskiy V.G., Krasotkina I.A., Zvereva U.G. Effect of aging on the properties of road asphalt binders containing thermoplastic and rubber crumb obtained by high-temperature shear-induced grinding. *Vestnik MITHT* (Fine Chemical Technologies). 2014; 9(3): 64-70. (in Russ.)

11. Zvereva U.G. Rubber-bitumen composites based on road bitumen and active rubber powder (APDDR): Preparation, structure, rheological properties, application: Thesis ... Ph.D. (Chem.). Moscow, 2016. 149 p. (in Russ.)

12. «Superpave: Performance by Design» Final report of the TRB superpave committee. 2005 [Electronic resource]. – Access mode: <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/sp/superpave.pdf> – free.

13. Greene J., Chun S., Nash T., Choubane B. Evaluation and implementation of PG 76-22 asphalt rubber binder in Florida. Florida Department of Transportation (FDOT Office) – Research Report Number FL/DOT/SMO/14-569. December 2014. 22 p.

14. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification Eurovia. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009; (145): 42-82.

15. Frolov I.N., Yusupova T.N., Ganeeva Yu.M., Barskaya E.E., Romanov G.V. Physical and chemical features of modification of commercial bitumen by mixed olefin thermoplastics. *Neftekhimicheskoye delo* (Petrochemical Business), 2008. [Electronic resource.] – Access mode: [http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov\\_1.pdf](http://ogbus.ru/authors/Frolov/Frolov_1.pdf) – free. (in Russ.)

16. Iliopolov S.K. Rubber-polymer bitumen modifier: Pat. 2266934 Russ. Federation. No. 2004124006/04. Filled 08/05/04; publ. 12/27/05. (in Russ.)

17. Nikol'skiy V.G. A method for producing a highly dispersed polymer material and a device for its implementation: Pat. 2612637 Russ. Federation. Filled 02/02/17; publ. 03/09/17.

18. Galdina V.D. Modified bitumen. Omsk: SibADI Publ. 2009. 228 p. (in Russ.)

19. Soenen H. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix. In: *Advanced*

Testing and Characterization of Bituminous Materials. London: Taylor & Francis Group, 2009. P. 151–160.

20. Oliver J., Khoo K.Y. Ensuring the quality of SBS modified binders // 25th ARRB Conference – Shaping the future: Linking policy, research and outcomes. Perth, Australia. 2012.

Testing and Characterization of Bituminous Materials. London: Taylor & Francis Group, 2009. P. 151–160.

20. Oliver J., Khoo K.Y. Ensuring the quality of SBS modified binders. 25<sup>th</sup> ARRB Conference – Shaping the future: Linking policy, research and outcomes. Perth, Australia. 2012.

#### Об авторах:

**Гордеева Ирина Владимировна**, аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Наумова Юлия Анатольевна**, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). ResearcherID C-1077-2018.

**Дударева Татьяна Владимировна**, старший научный сотрудник, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4).

**Красоткина Ирина Александровна**, старший научный сотрудник, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4). ResearcherID 6505759985.

**Никольский Вадим Геннадиевич**, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химии высокодисперсных материалов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991, Москва, ул. Косыгина, 4). E-mail: vadnik@chph.ras.ru.

#### About the authors:

**Irina V. Gordeeva**, Postgraduate Student, F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Yulia A. Naumova**, D.Sc. (Chemistry), Professor, F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). ResearcherID C-1077-2018.

**Tatyana V. Dudareva**, Senior Researcher, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

**Irina A. Krasotkina**, Senior Researcher, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia). ResearcherID 6505759985.

**Vadim G. Nikol'skiy**, Ph.D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Highly Dispersed Materials, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vadnik@chph.ras.ru

**Для цитирования:** Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластопласта // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 38–48. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48

**For citation:** Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skiy V.G. Composite modifier of asphalt-concrete obtained by the method of high-temperature shear-induced grinding of crumb rubber and SBS thermoelastoplast. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 38–48. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48